

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

Masanobu TAKEUCHI et al.

Serial No.: Not yet assigned

Art Unit: Not yet assigned

Filed: February 26, 2004

Examiner: Not yet assigned

For: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

Customer No.: 20374

CLAIM TO PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

February 26, 2004

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2003-050319, filed February 27, 2003

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicant has complied with the requirements of 35 U.S.C. § 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

In the event any fees are required, please charge our Deposit Account No. 111833.

Respectfully submitted,

KUBOVCIK & KUBOVCIK



Keiko Tanaka Kubovcik
Reg. No. 40,428

Atty. Case No. SNY-052
The Farragut Building
Suite 710
900 17th Street, N.W.
Washington, D.C. 20006
Tel: (202) 887-9023
Fax: (202) 887-9093
KTK/jbf

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 2 月 2 7 日
Date of Application:

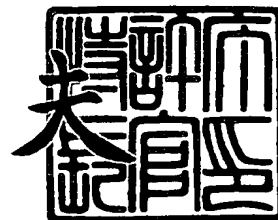
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 5 0 3 1 9
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 5 0 3 1 9]

出 願 人 三 洋 電 機 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 4 年 1 月 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 8 3 3 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 LCA1030002

【提出日】 平成15年 2月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社
社内

 【氏名】 竹内 正信

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社
社内

 【氏名】 吉村 精司

【特許出願人】

 【識別番号】 000001889

 【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100095382

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 目次 誠

【選任した代理人】

 【識別番号】 100086597

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 宮▼崎▲ 主税

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 026402

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1



【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解質二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウムを吸蔵放出する正極及び負極と、非水電解質とを有する非水電解質二次電池において、

前記負極が、シリコンを活物質として内部に保持した金属発泡体を備えることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 2】 前記金属発泡体が銅またはニッケルからなることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 3】 前記シリコンを保持した金属発泡体が、シリコン粒子及び結着剤を含むスラリーを金属発泡体に含浸または塗布することにより形成されていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 4】 前記負極が、前記金属発泡体と金属集電体から構成されており、前記金属発泡体が前記金属集電体の片面または両面上に接するように設けられていることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 5】 前記金属発泡体と前記金属集電体が、溶接または接着剤で取り付けられているか、あるいは電池の構成圧によって接するように設けられていることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム二次電池などの非水電解質二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、携帯機器の消費電力は増加の傾向にあり、電池に求められるエネルギー密度も高くなってきている。シリコンはリチウムと合金化し、 4100mAh/g の高い充放電容量を有することから、非水電解質二次電池の負極活物質として注目されている。特許文献 1 においては、シリコン粒子を負極活物質として用い

た非水電解質二次電池が開示されている。

【0003】

【特許文献1】

特開平10-223220号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、シリコン自身は半導体であることなどから、その導電性は極めて低いため、充放電負荷特性が低い。また、充放電に伴う活物質の膨張収縮が極めて大きい、充放電サイクルを繰り返すことにより、活物質が電極から脱離し、良好な充放電サイクル特性が得られないという問題がある。

【0005】

本発明の目的は、シリコンを負極活物質として用いた非水電解質二次電池であって、容量が高く、かつ充放電負荷特性及びサイクル特性に優れた非水電解質二次電池を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、リチウムを吸蔵放出する正極及び負極と、非水電解質とを有する非水電解質二次電池であり、負極が、シリコンを活物質として内部に保持した金属発泡体を備えることを特徴としている。

【0007】

本発明の非水電解質二次電池の負極においては、金属発泡体の内部にシリコンが活物質として保持されている。発泡体の泡内にシリコンが保持されているので、シリコンと金属が接触する面積が多くなり、シリコンに対する高い導電性を確保することができ、充放電負荷特性を向上させることができる。また、金属発泡体の泡内に活物質が保持されているので、充放電サイクルにおいて活物質が脱離するのを抑制することができ、充放電サイクル特性を高めることができる。

【0008】

本発明における金属発泡体は、例えば、スラリー発泡法、焼結法、メッキ法、加圧鑄造法等により製造されるものを用いることができる。

スラリー発泡法は、金属粉末、バインダー及び可塑剤を添加した水系のスラリーを作製し、該スラリーに発泡剤を添加した後、板状に成形し、発泡後、乾燥焼成することにより多孔体を製造する方法である。

【0009】

焼結法は、金属粒子や金属繊維を原料として成形し、これを焼結して多孔体を製造する方法である。

メッキ法は、多孔質高分子材料の骨格に各種の金属を電気メッキした後、内部の高分子材料を焼成し除去して多孔体を製造する方法である。

【0010】

加圧鑄造法は、型内に充填した粒子の間隙に熔融金属を加圧鑄造して多孔体を製造する方法である。

本発明における金属発泡体の空隙率は、25～99.5%の範囲内であることが好ましく、表面積は、 $5000 \sim 25000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ の範囲内であることが好ましい。

【0011】

本発明における金属発泡体の金属は、導電性が良好であり発泡体を形成することができる金属であれば特に限定されるものではないが、銅またはニッケルからなる金属発泡体が好ましく用いられる。例えば、ニッケルカドミウム蓄電池及びニッケル水素蓄電池において、ニッケル極の導電性芯体として一般的に用いられている金属発泡体を用いることができる。

【0012】

本発明においてシリコンを保持した金属発泡体は、例えば、シリコン粒子及び結着剤を含むスラリーを金属発泡体に含浸または塗布することにより形成することができる。シリコン粒子の平均粒子径としては、 $10 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、特に $3 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。結着剤としては、従来より非水電解質二次電池の電極のスラリーに添加されている結着剤を一般的に用いることができる。金属発泡体にスラリーを含浸または塗布した後、焼結する場合には、耐熱性に優れた結着剤が好ましく用いられ、例えば、ポリイミド系結着剤を用いることが好ましい。

【0013】

金属発泡体にスラリーを含浸させる方法としては、スラリー中に金属発泡体を浸漬して含浸させる方法、並びにその他の方法を用いることができる。

スラリーを金属発泡体に含浸または塗布した後、乾燥してシリコンを保持した金属発泡体を作製するが、乾燥後焼結することが好ましい。ポリイミド系結着剤を用いた場合の焼結温度としては、250℃～600℃が好ましい。また、金属発泡体の内部にシリコンを保持した後、圧延ローラーなどに通して、圧延することが好ましい。圧延により、金属発泡体内でのシリコンと金属との接触がさらに良好となり、充放電特性負荷及びサイクル特性をさらに向上させることができる。

【0014】

本発明における負極は、シリコンを保持した金属発泡体と、金属集電体から構成されていることが好ましく、金属発泡体は金属集電体の片面または両面上に接するように設けられていることが好ましい。金属集電体を金属発泡体と接するように設けることにより、さらに集電性を高めることができ、充放電負荷特性及びサイクル特性をさらに向上させることができる。シリコンを内部に保持した金属発泡体においては、充放電反応により、シリコンの体積が膨張収縮するため、充放電サイクルにおいて、金属発泡体の一部が切れて金属発泡体の導電性が損なわれる場合がある。金属発泡体と金属集電体を接するように配置しておくことにより、このような導電性の低下を抑制することができる。

【0015】

金属発泡体と金属集電体を接するように設ける方法としては、金属発泡体と金属集電体を、溶接または接着剤で取り付ける方法が挙げられる。また、電池を組み立てる際の電池の構成圧によって金属発泡体と金属集電体とを接するように電池内に収納してもよい。また、その他の方法によって金属発泡体と金属集電体とを接するように固定してもよい。

【0016】

本発明に用いる正極の活物質としては、リチウムを吸蔵放出することができる活物質であれば特に限定されるものではなく、従来よりリチウム二次電池の正極活物質として用いられているものを広く用いることができる。例えば、コバルト

、ニッケル、マンガン等の遷移金属を少なくとも 1 種用いたりチウム遷移金属酸化物を用いることができる。

【0017】

本発明において用いる非水電解質の溶媒としては、従来よりリチウム二次電池の電解質の溶媒として用いられているものを用いることができる。これらの中でも、環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合溶媒が特に好ましく用いられる。環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどが挙げられる。鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどが挙げられる。環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合割合は、体積比（環状カーボネート：鎖状カーボネート）で 5：5～2：8 の範囲であることが好ましい。

【0018】

本発明における非水電解質の溶質としては、リチウム二次電池において一般に溶質として用いられるリチウム塩を用いることができる。このようなりチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ など及びそれらの混合物が例示される。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において、適宜変更して実施することが可能なものである。

【0020】

（実施例 1）

〔正極板の作製〕

コバルト酸リチウムと、導電剤としての炭素材料と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンを質量比で 92：5：3 の割合で N-メチルピロリドン（NMP）

溶剤中で混合し、正極合剤スラリーを得た。このスラリーをアルミニウム箔の片面に塗布し、乾燥した後、圧延して正極板とした。

【0021】

[活物質を保持した金属発泡体の作製]

金属発泡体としては、メッキ法により作製したニッケルからなる金属発泡体を用いた。金属発泡体の空隙率は、98%であり、表面積は $7500\text{ m}^2/\text{m}^3$ であった。シリコン粒子（平均粒子径 $1\text{ }\mu\text{m}$ ）とポリイミド系結着剤を、80:20の質量比でNMP溶剤中で混合し、負極スラリーとした。この負極スラリー中に、金属発泡体を浸漬し、金属発泡体中にスラリーを含浸させた。含浸後スラリーから金属発泡体を引き上げ、乾燥後 400°C で焼結した。厚み 1.25 mm の金属発泡体を、圧延ローラーを用いて圧延し、厚み $125\text{ }\mu\text{m}$ とした。

【0022】

[電解液の作製]

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比1:1となるように混合した溶媒に、電解質塩としてヘキサフルオロリン酸リチウムを1モル/リットルとなるように溶解して、電解液とした。

【0023】

[電池の組み立て]

上記のようにして得られた、シリコンを内部に保持した金属発泡体、正極板、及び電解液を用いて、試験用リチウム二次電池を作製した。

【0024】

図1に示すように、ガラス板15、正極板13、セパレータ14、金属発泡体11、金属集電体としての銅箔12、金属発泡体11、セパレータ14、正極板13及びガラス板15をこの順に重ねた後、これを両側からクリップで挟んだ。これをガラスセル内に入れ、上記の電解液を注入した。正極及び負極の対向面積 5 cm^2 、正極負極の容量比1.15、設計容量 200 mAh の電池を作製した。

【0025】

(実施例2)

実施例 1 において、金属発泡体として、ニッケルからなる発泡体の代わりに、銅からなる発泡体を用いた以外は、上記実施例 1 と同様にして電池を作製した。なお、銅からなる発泡体は、スラリー発泡法により作製されたものであり、空隙率 94%、表面積は $15000\text{ m}^2/\text{m}^3$ のものを用いた。

【0026】**(実施例 3)**

電池の組み立てにおいて、ガラス板 15、正極板 13、セパレータ 14、金属発泡体 11、金属発泡体 11、セパレータ 14、正極板 13 及びガラス板 15 の順に重ねたものを用いる以外は、上記実施例 1 と同様にして電池を作製した。すなわち、本実施例においては、金属発泡体の間に、金属集電体である銅箔が設けられていない。

【0027】**(比較例 1)**

上記実施例 1 と同様の負極スラリーを銅箔の両面に、実施例 1 において金属発泡体に含浸されたスラリーと同程度の量となるように塗布し、これを乾燥した後、圧延し、負極板として用いた。ガラス板、正極板、セパレータ、負極板、セパレータ、正極板、及びガラス板の順に重ねたものを用いる以外は、上記実施例 1 と同様にして電池を作製した。

【0028】**(実施例 4)**

実施例 1 と同様の金属発泡体を作製し、金属集電体である銅箔の両面にこの金属発泡体をスポット溶接により取り付け付けた。

【0029】

図 2 は、スポット溶接により金属集電体 12 の両面上に金属発泡体 11 を取り付け付けたものを示している。この両側に、セパレータ、正極板、及びガラス板を配置することにより、実施例 1 と同様にして電池を作製した。

【0030】**(実施例 5)**

実施例 1 において、負極スラリーを金属発泡体に含浸させた後、2つの金属発

泡体の間に銅箔を挟んだ状態で、400℃に加熱して焼結し、その後圧延することにより、負極板とした。これにより、シリコンを内部に保持した金属発泡体が銅箔の両面に物理的に固定された負極板が得られた。この負極板を用いて、ガラス板、正極板、セパレータ、負極板、セパレータ、正極板、及びガラス板の順に重ね、実施例1と同様にして電池を作製した。

【0031】

(実施例6)

[正極板の作製]

コバルト酸リチウムと、導電剤としての炭素材料と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンを質量比で85:10:5の割合で混合し、これを円盤状に加圧成型して、正極板を作製した。

【0032】

[活物質を保持した金属発泡体の作製]

実施例1と同様にして負極スラリーを金属発泡体に含浸した後、これを負極缶上に設置し、乾燥後400℃で焼結した。その後金属発泡体の厚みが125 μ mとなるまで金属発泡体を押し付けて圧縮した。これにより、シリコンを保持した金属発泡体が負極缶上に接するように固定された負極板が得られた。

【0033】

[電池の組み立て]

上記正極板及び負極板を用いて、扁平型のリチウム二次電池を組み立てた。電解液は、実施例1と同様のものを用いた。

【0034】

図3は、作製した扁平型リチウム二次電池の模式的断面図である。図3に示すように、金属発泡体1及び負極缶4からなる負極板、正極板2、セパレータ3、正極缶5、絶縁パッキング6からリチウム二次電池が構成されている。金属発泡体1及び負極缶4からなる負極板は、上記のように圧縮することにより一体化されている。なお、絶縁パッキング6としては、ポリエーテルエーテルケトン製のものを用いた。

以上のようにして、正極及び負極の対向面積5cm²、正極及び負極の容量比

1. 15、設計容量 200 mA h のリチウム二次電池を作製した。

【0035】

(充放電試験)

以上のようにして作製した実施例 1～6 及び比較例 1 の各電池について、充放電試験を行った。充放電の条件は、以下の条件で行った。

【0036】

充電：0.05 C 定電流充電 4.2 V カット

放電：0.05 C 定電流放電 2.75 V カット

【0037】

表 1 に示す放電容量は 1 サイクル目の放電容量であり、初期効率は (1 サイクル目の放電容量) / (1 サイクル目の充電容量) である。また、10 サイクル後の残存容量 (= 10 サイクル目の放電容量) を求めた。

各電池の放電容量、初期効率、及び 10 サイクル後の残存容量を表 1 に示す。

【0038】

【表 1】

	放電容量 (mA h)	初期効率 (%)	10 サイクル後残存容量 (mA h)
実施例 1	170	83	85
実施例 2	179	87	100
実施例 3	77	57	0.8
実施例 4	175	85	110
実施例 5	180	90	145
実施例 6	180	90	160
比較例 1	0.4	30	0

【0039】

表 1 に示すように、本発明に従う金属発泡体を用いた実施例 1～6 は、従来の負極板を用いた比較例 1 に比べ、放電容量、初期効率、及び 10 サイクル後の残存容量が高くなっている。従って、本発明によれば、放電容量が高く、かつ充放電負荷特性及びサイクル特性に優れたリチウム二次電池とすることができる。

【0040】

また、実施例 3 とその他の実施例との比較から明らかなように、金属集電体を

金属発泡体と接するようにして設けることにより、集電性がさらに高まり、良好なサイクル特性が得られることがわかる。

【0041】

【発明の効果】

本発明によれば、容量が高く、かつ充放電負荷特性及びサイクル特性に優れた非水電解質二次電池とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明に従う実施例において作製した電極の組み合わせ状態を示す模式的断面図。

【図2】

本発明に従う他の実施例において作製した金属発泡体と金属集電体の組み合わせ構造を示す模式的断面図。

【図3】

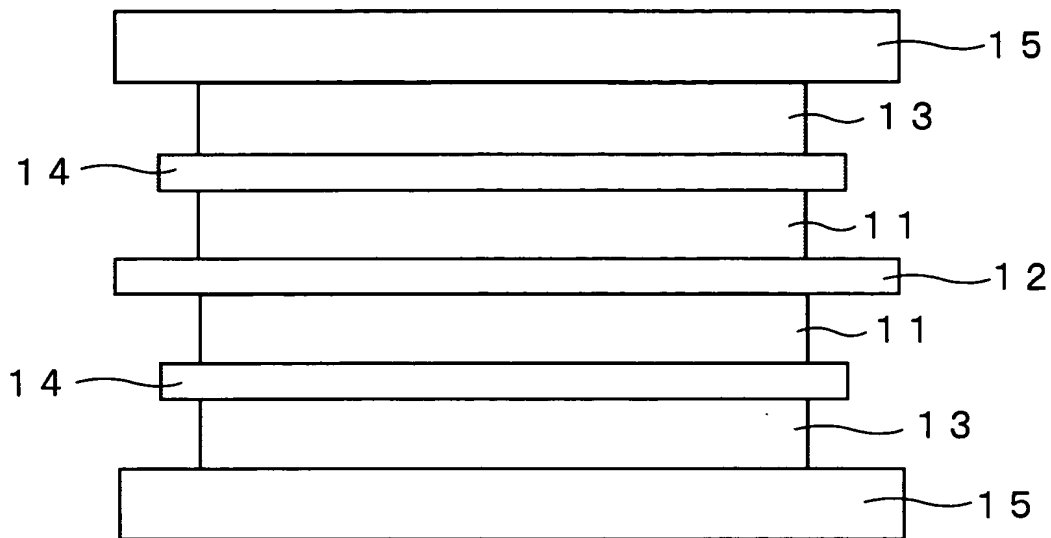
本発明に従うさらに他の実施例において作製したリチウム二次電池を示す模式的断面図。

【符号の説明】

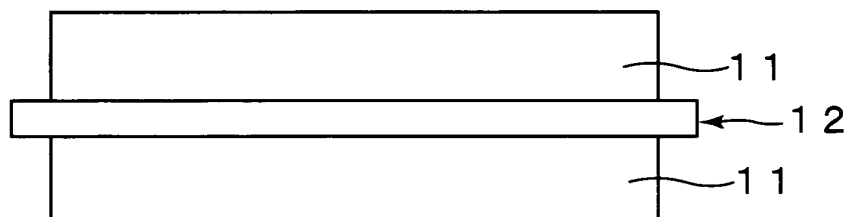
- 1…金属発泡体
- 2…正極板
- 3…セパレータ
- 4…負極缶
- 5…正極缶
- 6…絶縁パッキング
- 11…金属発泡体
- 12…金属集電体
- 13…正極板
- 14…セパレータ
- 15…ガラス板

【書類名】 図面

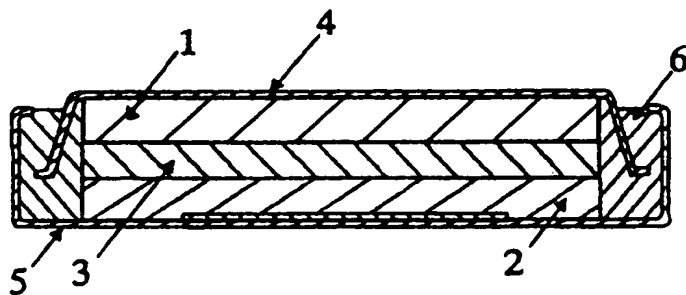
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 リチウムを吸蔵放出する正極 1 3 及び負極 1 1, 1 2 と、非水電解質とを有する非水電解質二次電池において、容量が高く、かつ充放電負荷特性及びサイクル特性に優れた非水電解質二次電池を得る。

【解決手段】 負極が、シリコンを活性物質として内部に保持した金属発泡体 1 1 を備え、好ましくは、金属発泡体 1 1 と金属集電体 1 2 から負極が構成され、金属発泡体 1 1 が、金属集電体 1 2 の片面または両面上に接するように設けられていることを特徴としている。

【選択図】 図 1

特願 2003-050319

出願人履歴情報

識別番号

[000001889]

1. 変更年月日

1993年10月20日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

氏 名

三洋電機株式会社